

УДК 539.194

ВЛИЯНИЕ *n*-ЭЛЕКТРОНОВ ГЕТЕРОАТОМА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРИДИНА, ХИНОЛИНА, АКРИДИНА

А. В. Карякин, Т. С. Сорокина и М. Г. Скворцов

Для молекул пиридина, анилина, хинолина, акридина подобно молекуле 8-оксихинолина с увеличением энергии поля, вводимого в молекулу «комплекса» катиона, увеличивается степень локализации *n*-электронов, приводящее к уменьшению спин-орбитального взаимодействия. Последнее способствует увеличению степени сопряженности π -электронов, что приводит к увеличению интенсивности излучения, а также небольшому сдвигу максимумов излучения в длинноволновую область. Изменение спин-орбитального взаимодействия оказывает также влияние на вероятность интерконверсии, структуру и разрешенность спектра молекулы.

Ранее нами было показано, что оптические свойства комплексов с металлами 8-оксихинолина находятся в прямой зависимости от энергии поля катиона элемента. С увеличением энергии поля вводимого катиона наблюдается увеличение интенсивности люминесценции молекулы [1].

Для подтверждения вышеизложенного необходимо было проследить найденную зависимость на более простых молекулах, имеющих подобно оксихинолину гетероатом азота в кольце, и различное число сопряженных π -связей, а именно на молекулах пиридина, хинолина, акридина.

Были исследованы спектры люминесценции (флуоресценции и фосфоресценции) водных растворов пиридина, анилина, хинолина, акридина, их «комплексных» соединений с солями InCl_3 ; GaCl_3 ; AlCl_3 и солянокислых солей (при молярном соотношении 1 : 2). Концентрация компонентов варьировалась в пределах 10^{-1} — $10^{-3}\%$. Кроме водных растворов, в ряде случаев исследовали спиртовые и гексановые растворы. Регистрация спектров люминесценции проводилась на спектрометре СДЛ-1 в области 400—800 нм при температуре жидкого азота. Для возбуждения молекул пиридина и анилина использовалась лампа СВД-120А с фильтром УФС-1 и газовым фильтром, выделяющим линию $\lambda=254$ нм. Для возбуждения молекул хинолина, акридина использовалась лампа ДРШ-250 со светофильтром УФС-2, выделяющим линию $\lambda=313$ нм. В качестве приемника излучения использовали ФЭУ-39А и ФЭУ-62.

Люминесцентные свойства пиридина долгое время наблюдать не удавалось [2]. Ранее нами показано, что одной из причин слабой фосфоресценции пиридина является сильное спин-орбитальное взаимодействие вследствие наличия неподеленной пары электронов азота, находящейся на sp^2 -орбитали в плоскости бензольного кольца. Действительно, связав *n*-электроны с помощью протона или кислот Льюиса, мы сильно увеличили интенсивность фосфоресценции [3].

Дальнейшие наши исследования показали, что интенсивность фосфоресценции (флуоресценция отсутствует) молекулы пиридина находится в прямой зависимости от энергии поля катиона, образующего «комплекс» с молекулой пиридина. В ряду In^{+3} , Ga^{+3} , Al^{+3} ($E=3.83$, 4.78 , 5.53 ед. заряда $\text{СГСЭ}\cdot\text{см}^{-2}\cdot 10^6$ соответственно), вступающих в донорно-акцепторную связь с *n*-электронами азота, с увеличением энергии поля катиона интенсивность фосфоресценции возрастает ($I=17$, 83 , 126 отн. ед. соответственно), достигая максимальной величины в солянокислом пиридине ($I=1130$ отн. ед.), где отсутствуют *n*-электроны. При этом в рассмотренном ряду максимумы спектров фосфоресценции сдвигаются от 390 до 400 нм. Следует также отметить, что спектр фосфоресцен-

ции пиридина и его «комплексов» в воде бесструктурны, возможно, из-за наличия водородных связей с растворителем. Однако в циклогексане спектр флуоресценции пиридина с солями и солянокислого пиридина приобретают структурный вид и напоминают спектр флуоресценции его ароматического аналога, т. е. спектр флуоресценции толуола, а не пиридина. Этот факт подтверждает правильность нашего предположения о выводе n -электронов из сопряжения с π -системой кольца и, следовательно, об уменьшении спин-орбитального взаимодействия.

Для молекулы анилина в рассмотренном ряду In^{+3} , Ga^{+3} , Al^{+3} аналогично наблюдается тенденция увеличения интенсивности флуоресценции ($I=25, 30, 42$ ед. отн.) и сдвига максимумов спектров флуоресценции в длинноволновую область (378, 383, 403 нм соответственно). Однако найденная зависимость проявляется гораздо слабее, возможно, благодаря тому, что гетероатом находится в боковой цепи кольца и степень локализации n -электронов сказывается на сопряженной с ним π -системой кольца в меньшей степени. Спектры анилина с солями и солянокислого анилина структурны даже в воде и также напоминают спектр флуоресценции толуола.

Флуоресценция хинолина наблюдается лишь в полярных растворителях [2]. Наши исследования показали, что для молекулы хинолина в ряду хинолин—хинолин· InCl_3 —хинолин· AlCl_3 —хинолин· HCl в водных растворах интенсивность флуоресценции возрастает ($J=58, 97, 154, 200$ отн. ед.). Аналогичная тенденция наблюдается и в спиртовых растворах. Следует отметить, что максимумы спектров флуоресценции в водных растворах, представляющие собой широкие бесструктурные полосы, сдвигаются в указанном ряду от 425 до 440 нм. Согласно литературным данным, спектр флуоресценции хинолина наблюдается лишь в неполярных растворителях [3]. Действительно, спектр флуоресценции хинолина в гексане структурен и напоминает спектр флуоресценции нафталина [4], при этом интенсивность флуоресценции ($\lambda_{\text{макс}}=495$ нм) в рассмотренном ряду соответственно уменьшается ($I=160, 101, 53, 23$ отн. ед.), возможно, благодаря уменьшению вероятности интерконверсии. Итак, для молекулы хинолина с увеличением энергии поля вводимого в «комплекс» катиона увеличивается степень локализации n -электронов азота, что приводит к увеличению интенсивности флуоресценции и уменьшению интенсивности флуоресценции, следовательно, к росту $I_{\text{фл.}}/I_{\text{фосф.}}$. Следует отметить, что ранее найденная зависимость интенсивности излучения от энергии поля, вводимого в комплекс 8-оксихинолина катиона, верна и для «комплексов» хинолина. Это дополнительно подтверждает высказанное предположение, что за увеличение интенсивности излучения молекул 8-оксихинолина ответственно не пятичленное кольцо, образование которого невозможно для хинолина, а увеличение степени сопряженности π -электронов колец.

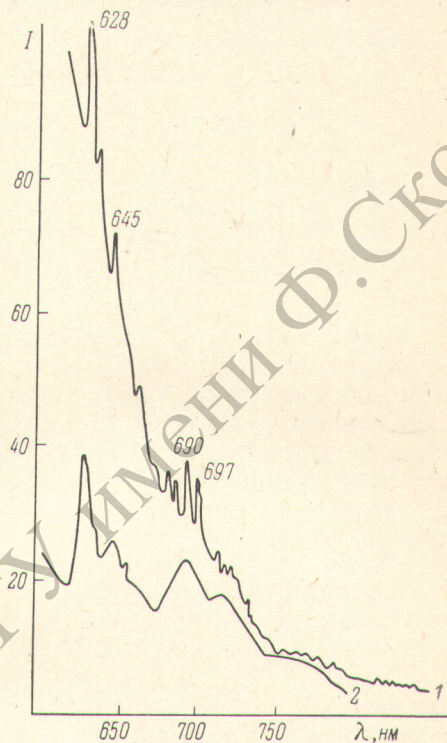
Флуоресцентные свойства акридина также известны [2]. Для молекулы акридина в ряду акридин—акридин· InCl_3 —акридин· AlCl_3 —акридин· HCl в водных растворах интенсивность флуоресценции соответственно возрастает ($I=10, 170, 180, 230$ отн. ед.). Аналогичная тенденция наблюдается в спиртовых растворах. Спектры флуоресценции рассмотренного ряда в водных растворах, за исключением акридин· HCl , представляют собой широкие бесструктурные полосы, максимумы которых смещаются от 490 до 525 нм. Акридин· HCl в водном растворе становится структурным и напоминает спектр флуоресценции антрацена [4]. Спектры флуоресценции рассмотренного ряда в спиртовых растворах структуры и напоминают спектр флуоресценции антрацена, максимумы спектров аналогично сдвигаются в длинноволновую область.

О флуоресценции акридина данных нет, но вероятнее всего ожидать ее в ближней ИК области подобно антрацену [2]. Более того Эванс удалось наблюдать поглощение, обусловленное $S_0 \rightarrow T$ -переходом акридина при $15\ 800\ \text{см}^{-1}$ (~ 630 нм) [5]. Нам, действительно, удалось получить структурный спектр флуоресценции акридина в гексане (628, 635, 645, 663, 680, 686, 690, 697, 712, 720, 730, 740, 750, 760, 767, 776, 786 нм) (1) и толуоле (2) (см. рисунок).

Интенсивность флуоресценции ниже интенсивности флуоресценции примерно на два порядка. В присутствии солей InCl_3 и AlCl_3 флуоресценция «ком-

плексов» в гексане практически не наблюдается, возможно, благодаря уменьшению вероятности интерконверсии.

Приведенные экспериментальные и литературные данные показывают также, что спин-орбитальное взаимодействие n -электронов гетероатома с π -системой ароматического кольца оказывает влияние и на интеркомбинационные переходы молекулы. Так, для молекулы пиридина, где спин-орбитальное взаимодействие максимально, вероятность интеркомбинационных переходов настолько велика, что наблюдается лишь фосфоресценция молекулы. Далее, для молекулы хинолина, где в силу структуры молекулы спин-орбитальное взаимодействие становится меньше, наблюдается как флуоресценция, так и фосфоресценция (отношение их интенсивностей ~ 2). И, наконец, для молекулы акридина, где спин-орбитальное взаимодействие становится еще меньше в связи с увеличением числа сопряженных π -связей, наблюдается практически лишь флуоресценция молекулы ($J_{\text{фл.}}/J_{\text{фосф.}} \sim 100$). Таким образом, по мере увеличения π -системы молекулы уменьшается влияние n -электронов на ее люминесцентные свойства. Более того уменьшение влияния n -электронов сказывается и на структуре спектра фосфоресценции молекулы. Так, для молекулы пиридина свойствен свой спектр излучения. И только локализация n -электронов приводит к появлению спектра, подобного спектру его ароматического аналога, т. е. спектру толуола. Спектры излучения молекул хинолина и акридина подобны спектрам их ароматических аналогов (нафталина, антрацена) уже в отсутствие



Регистрограммы спектров фосфоресценции акридина в гексане (1), в толуоле (2).

солей. Локализация n -электронов гетероатома приводит лишь к увеличению интенсивности излучения. Следует отметить, что спин-орбитальное взаимодействие влияет на структурность спектра люминесценции, способствуя размыванию колебательных уровней, приводящее к уменьшению степени разрешенности спектра. Так, спектр фосфоресценции бензола в гексане более структурен и разрешен, чем спектр фосфоресценции пиридина в гексане. Для молекул хинолина по сравнению с нафталином и тем более акридина относительно антрацена влияние проявляется в гораздо меньшей степени. Далее, уменьшение степени спин-орбитального взаимодействия в ряду пиридин—хинолин—акридин приводит к увеличению структурности спектра излучения молекул.

Итак, для молекул пиридина, анилина, хинолина, акридина подобно молекуле 8-оксихинолина с увеличением энергии поля вводимого в молекулу «комплекса» катиона (акцептора электронов) увеличивается степень локализации n -электронов гетероатома, вплоть до полного вывода их в солянокислых солях. Одновременно с этим происходит уменьшение спин-орбитального взаимодействия n -электронов с π -электронами кольца, что способствует увеличению степени сопряженности π -электронов и, следовательно, увеличению интенсивности излучения. Наблюдается также небольшой сдвиг максимумов излучения в длинноволновую область. Изменение спин-орбитального взаимодействия оказывает также влияние на вероятность интерконверсии, структуру и разрешенность спектра молекулы.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Л. И. Аникиной за участие в обсуждении результатов.

Литература

- [1] А. В. Карякин, Л. И. Аникина, Т. С. Сорокина. ДАН СССР, 241, 617, 1978.
- [2] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. «Наука», М., 1971.
- [3] А. В. Карякин, Л. И. Аникина, Т. С. Сорокина. ДАН СССР, 208, 630, 1973.
- [4] Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева, М. М. Вальдман. Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции. Изд. МГУ, М., 1978.
- [5] D. F. Evans. J. Chem. Soc., 1351, 1957.

Поступило в Редакцию 9 июля 1980 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЬ